

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019091

International filing date: 21 December 2004 (21.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-424866
Filing date: 22 December 2003 (22.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 27 January 2005 (27.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

24.12.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 2 2 日
Date of Application:

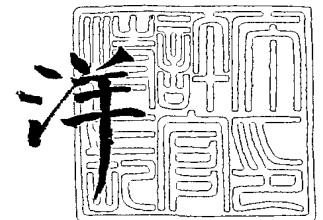
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 2 4 8 6 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 2 4 8 6 6]

出 願 人 T D K 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 1 2 月 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 99P06564
【提出日】 平成15年12月22日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01L 41/12
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K株式会社内
 【氏名】 古川 正仁
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K株式会社内
 【氏名】 七尾 勝
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K株式会社内
 【氏名】 室澤 尚吾
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K株式会社内
 【氏名】 佐藤 直義
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K株式会社内
 【氏名】 黒田 朋史
【特許出願人】
 【識別番号】 000003067
 【氏名又は名称】 T D K株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100109656
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 三反崎 泰司
【代理人】
 【識別番号】 100098785
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 藤島 洋一郎
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 019482
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

第 1 のペロブスカイト型酸化物と、第 2 のペロブスカイト型酸化物と、タングステンブロンズ型酸化物とを含む組成物を含有し、

前記第 1 のペロブスカイト型酸化物は、ナトリウム (N a) およびカリウム (K) を含む第 1 の元素と、ニオブ (N b) およびタンタル (T a) からなる群のうちの少なくともニオブを含む第 2 の元素と、酸素 (O) とからなり、

前記第 2 のペロブスカイト型酸化物は、アルカリ土類金属元素を含む第 3 の元素と、ジルコニウム (Z r) を含む第 4 の元素と、酸素とからなり、

前記組成物における前記第 2 のペロブスカイト型酸化物の含有量は 1 0 m o l % 未満である

ことを特徴とする圧電磁器。

【請求項 2】

前記第 1 の元素におけるカリウムの含有量は 1 0 m o l % 以上 9 0 m o l % 以下の範囲内である

ことを特徴とする請求項 1 記載の圧電磁器。

【請求項 3】

前記第 1 の元素として更にリチウムを含み、前記第 1 の元素におけるリチウムの含有量は 1 0 m o l % 以下である

ことを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の圧電磁器。

【請求項 4】

前記組成物における前記タングステンブロンズ型酸化物の含有量は 1 m o l % 以下である

ことを特徴とする請求項 1 ないし請求項 3 のいずれかに記載の圧電磁器。

【請求項 5】

前記タングステンブロンズ型酸化物は、

アルカリ土類金属元素を含む第 5 の元素と、

ニオブおよびタンタルからなる群のうちの少なくともニオブを含む第 6 の元素と、

酸素とからなる

ことを特徴とする請求項 1 ないし請求項 4 のいずれかに記載の圧電磁器。

【請求項 6】

前記第 2 の元素と前記第 6 の元素との合計におけるタンタルの含有量は 0 m o l % 以上 1 0 m o l % 以下の範囲内である

ことを特徴とする請求項 5 記載の圧電磁器。

【請求項 7】

前記組成物を主成分とし、更に、副成分として、長周期型周期表の 3 族から 1 4 族の元素のうちの少なくとも 1 種を含有する

ことを特徴とする請求項 1 ないし請求項 6 のいずれかに記載の圧電磁器。

【請求項 8】

前記副成分は、第 1 副成分としてマンガン (M n) を、酸化物 (M n O) に換算して、主成分の 0 . 1 質量% 以上 1 質量% 以下の範囲内で含有する

ことを特徴とする請求項 7 記載の圧電磁器。

【請求項 9】

前記副成分は、第 1 副成分に加えて、第 2 副成分としてコバルト (C o) , 鉄 (F e) , ニッケル (N i) , 亜鉛 (Z n) , スカンジウム (S c) , チタン (T i) , ジルコニウム (Z r) , ハフニウム (H f) , アルミニウム (A l) , ガリウム (G a) , インジウム (I n) , ケイ素 (S i) , ゲルマニウム (G e) およびスズ (S n) からなる群のうちの少なくとも 1 種を、酸化物 (C o₃ O₄ , F e₂ O₃ , N i O , Z n O , S c₂ O₃ , T i O₂ , Z r O₂ , H f O₂ , A l₂ O₃ , G a₂ O₃ , I n₂ O₃ , S i O₂ , G e O₂ , S n O₂) に換算して、第 2 副成分の合計で、主成分の 0 . 0 1 質量% 以上 1

質量%以下の範囲内で含有する

ことを特徴とする請求項 8 記載の圧電磁器。

【請求項 1 0】

ナトリウム (N a) およびカリウム (K) を含む第 1 の元素, ニオブ (N b) およびタ
ンタル (T a) からなる群のうちの少なくともニオブを含む第 2 の元素および酸素 (O)
からなる第 1 のペロブスカイト型酸化物と、アルカリ土類金属元素のうちの少なくとも 1
種を含む第 3 の元素, ジルコニウム (Z r) を含む第 4 の元素および酸素からなる第 2 の
ペロブスカイト型酸化物と、タングステンプロニズ型酸化物とを含む圧電磁器の製造方法
であって、

前記第 1 のペロブスカイト型酸化物を構成する元素と、前記第 2 のペロブスカイト型酸
化物と、前記タングステンプロニズ型酸化物を構成する元素とを含む混合物を仮焼する工
程

を含むことを特徴とする圧電磁器の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】圧電磁器およびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、ペロブスカイト型酸化物とタングステンブロンズ型酸化物とを含む組成物を含有し、アクチュエータなどの振動素子、発音体またはセンサなどに適した圧電磁器およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

圧電磁器を利用したアクチュエータは、電界を加えると機械的な歪みおよび応力を発生するという圧電現象を利用したものである。このアクチュエータは、微量な変位を高精度に得ることができると共に、発生応力が大きい等の特徴を有し、例えば、精密工作機械や光学装置の位置決めに用いられている。アクチュエータに用いる圧電磁器としては、従来より、優れた圧電性を有するチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) が最も多く利用されている。しかし、チタン酸ジルコン酸鉛は鉛を多く含んでいるので、最近では、酸性雨による鉛の溶出など地球環境におよぼす悪影響が問題となっている。そこで、チタン酸ジルコン酸鉛に代替する、鉛を含有しない圧電磁器の開発が望まれている。

【0003】

鉛を含有しない圧電磁器としては、例えば、チタン酸バリウム (BaTiO_3) を主成分として含むものが知られている (特許文献1参照)。この圧電磁器は、比誘電率 ϵ_r および電気機械結合係数 k_r が優れており、アクチュエータ用の圧電材料として有望である。また、鉛を含有しない他の圧電磁器としては、例えば、ニオブ酸ナトリウムカリウムリチウムを主成分として含むものが知られている (特許文献2または特許文献3参照)。この圧電磁器は、キュリー温度が 350°C 以上と高く、電気機械結合係数 k_r も優れていることから、圧電材料として期待されている。更に、最近では、ニオブ酸ナトリウムカリウムとタングステンブロンズ型酸化物とを複合化したもの (特許文献4参照) も報告されている。

【特許文献1】特開平2-159079号公報

【特許文献2】特開昭49-125900号公報

【特許文献3】特公昭57-6713号公報

【特許文献4】特開平9-165262号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、これらの鉛を含まない圧電磁器は、鉛系の圧電磁器に比べて圧電特性が低く、十分に大きな発生変位量を得ることができないという問題があった。更に、ニオブ酸ナトリウムカリウムリチウムを主成分とする圧電磁器では、焼成時にナトリウム、カリウムおよびリチウムが揮発しやすく、焼成が難しいという問題もあった。

【0005】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、大きな発生変位量を得ることができ、焼成が容易で、かつ、低公害化、対環境性および生態学的見地からも優れた圧電磁器およびその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明による圧電磁器は、第1のペロブスカイト型酸化物と、第2のペロブスカイト型酸化物と、タングステンブロンズ型酸化物とを含む組成物を含有し、第1のペロブスカイト型酸化物は、ナトリウム (Na) およびカリウム (K) を含む第1の元素と、ニオブ (Nb) およびタンタル (Ta) からなる群のうちの少なくともニオブを含む第2の元素と、酸素 (O) とからなり、第2のペロブスカイト型酸化物は、アルカリ土類金属元素を含む第3の元素と、ジルコニウム (Zr) を含む第4の元素と、酸素とからなり、組成物に

における第2のペロブスカイト型酸化物の含有量は10mol%未満のものである。

【0007】

なお、第1の元素におけるカリウムの含有量は、10mol%以上90mol%以下の範囲内であることが好ましい。第1の元素は更にリチウムを含むことが好ましく、第1の元素におけるリチウムの含有量は10mol%以下であることが好ましい。

【0008】

また、組成物におけるタングステンブロンズ型酸化物の含有量は1mol%以下であることが好ましい。タングステンブロンズ型酸化物は、アルカリ土類金属元素を含む第5の元素と、ニオブおよびタンタルからなる群のうちの少なくともニオブを含む第6の元素と、酸素とからなることが好ましい。

【0009】

更に、第2の元素と第6の元素との合計におけるタンタルの含有量は0mol%以上10mol%以下の範囲内であることが好ましい。

【0010】

加えて、この組成物を主成分とし、副成分として、長周期型周期表の3族から14族の元素のうちの少なくとも1種、特にマンガン(Mn)を含有することが好ましく、マンガンに加えて、コバルト(Co)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、亜鉛(Zn)、スカンジウム(Sc)、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、アルミニウム(Al)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)、ケイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)およびスズ(Sn)からなる群のうちの少なくとも1種を含有すればより好ましい。

【0011】

本発明による圧電磁器の製造方法は、ナトリウムおよびカリウムを含む第1の元素、ニオブおよびタンタルからなる群のうちの少なくともニオブを含む第2の元素および酸素からなる第1のペロブスカイト型酸化物と、アルカリ土類金属元素のうちの少なくとも1種を含む第3の元素、ジルコニウムを含む第4の元素および酸素からなる第2のペロブスカイト型酸化物と、タングステンブロンズ型酸化物とを含む圧電磁器を製造するものであって、第1のペロブスカイト型酸化物を構成する元素と、第2のペロブスカイト型酸化物と、タングステンブロンズ型酸化物を構成する元素とを含む混合物を仮焼する工程を含むものである。

【発明の効果】

【0012】

本発明による圧電磁器によれば、ナトリウム、カリウムおよびニオブを含む第1のペロブスカイト型酸化物と、アルカリ土類金属元素およびジルコニウムを含む第2のペロブスカイト型酸化物と、タングステンブロンズ型酸化物とを含有し、主成分における第2のペロブスカイト型酸化物の含有量を10mol%未満とするようにしたので、発生変位量を大きくすることができる。また、容易に焼成することもできる。よって、鉛を含有しない、あるいは鉛の含有量が少ない圧電磁器および圧電素子についても、利用の可能性を高めることができる。すなわち、焼成時における鉛の揮発が少なく、市場に流通し廃棄された後も環境中に鉛が放出される危険性が低く、低公害化、対環境性および生態学的見地から極めて優れた圧電磁器および圧電素子の活用を図ることができる。

【0013】

特に、第1の元素におけるカリウムの含有量を10mol%以上90mol%以下とするようにすれば、より優れた圧電特性を得ることができると共に、焼成をより容易とすることができる。

【0014】

また、第1の元素が10mol%以下のリチウムを含むようにすれば、発生変位量をより大きくすることができる。

【0015】

更に、組成物におけるタングステンブロンズ型酸化物の含有量を1mol%以下とする

ようにすれば、発生変位量をより大きくすることができる。

【0016】

加えて、タングステンブロンズ型酸化物が、アルカリ土類金属元素を含む第3の元素と、ニオブおよびタンタルからなる群のうちの少なくともニオブを含む第4の元素と、酸素とからなるようにすれば、より優れた圧電特性を得ることができる。

【0017】

更にまた、第2の元素と第6の元素との合計におけるタンタルの含有量を10mol%以下とするようにすれば、発生変位量をより大きくすることができる。

【0018】

加えてまた、副成分として長周期型周期表の3族から14族の元素のうちの少なくとも1種を含有するようにすれば、圧電特性をより向上させることができる。特に、第1副成分としてマンガン酸化物に換算して主成分の0.1質量%以上1質量%以下の範囲内で含有するようにすれば、焼結性を向上させることにより圧電特性を向上させることができる。更にマンガンに加えて、第2副成分としてコバルト、鉄、ニッケル、亜鉛、スカンジウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、アルミニウム、ガリウム、インジウム、ケイ素、ゲルマニウムおよびスズのうち少なくとも1種を、酸化物に換算して第2副成分の合計で主成分の0.01質量%以上1質量%以下の範囲内で含有するようにすれば、圧電特性をより向上させることができる。

【0019】

更にまた、本発明による圧電磁器の製造方法によれば、第1のペロブスカイト型酸化物を構成する元素と、第2のペロブスカイト型酸化物と、タングステンブロンズ型酸化物を構成する元素とを含む混合物を仮焼するようにしたので、本発明の圧電磁器を容易に得ることができ、本発明の圧電磁器を実現することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0021】

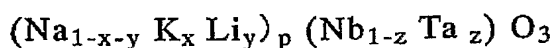
本発明の一実施の形態に係る圧電磁器は、主成分として、第1のペロブスカイト型酸化物と、第2のペロブスカイト型酸化物と、タングステンブロンズ型酸化物とを含む組成物を含有している。この組成物において、第1のペロブスカイト型酸化物と第2のペロブスカイト型酸化物とタングステンブロンズ型酸化物とは、固溶していてもよく、完全に固溶していてもよい。

【0022】

第1のペロブスカイト型酸化物は、第1の元素と第2の元素と酸素とからなる。第1の元素は少なくともナトリウムとカリウムとを含み、更にリチウムも含むことが好ましい。第2の元素は少なくともニオブを含み、更にタンタルも含むことが好ましい。このような場合に、鉛を含有せずあるいは鉛の含有量を少なくして、より優れた圧電特性を得ることができるからである。また、キュリー温度を高くすることができ、使用温度範囲を広くすることができるからである。この第1のペロブスカイト型酸化物の化学式は、例えば化1で表される。

【0023】

【化1】



式中、 x は $0 < x < 1$ 、 y は $0 \leq y < 1$ 、 z は $0 \leq z < 1$ の範囲内の値である。 p は化学量論組成であれば1であるが、化学量論組成からずれていてもよい。酸素の組成は化学量論的に求めたものであり、化学量論組成からずれていてもよい。

【0024】

なお、第1の元素におけるカリウムの含有量は、10mol%以上90mol%以下の範囲内であることが好ましい。すなわち、例えば化1における x は、モル比で、 $0.1 \leq$

$x \leq 0.9$ の範囲内であることが好ましい。カリウムの含有量が少なすぎると、比誘電率 ϵ_r 、電気機械結合係数 k_r および発生変位量を十分に大きくすることができず、カリウムの含有量が多すぎると、焼成時におけるカリウムの揮発が激しく、焼成が難しいからである。

【0025】

第1の元素におけるリチウムの含有量は $0 \text{ mol}\%$ 以上 $10 \text{ mol}\%$ 以下であることが好ましい。すなわち、例えば化1における y は、モル比で、 $0 \leq y \leq 0.1$ の範囲内であることが好ましい。リチウムの含有量が多すぎると、比誘電率 ϵ_r 、電気機械結合係数 k_r および発生変位量を十分に大きくすることができないからである。

【0026】

第2の元素に対する第1の元素の組成比（第1の元素／第2の元素）、例えば化1における p は、モル比で 0.95 以上 1.05 以下の範囲内であることが好ましい。 0.95 未満であると、比誘電率 ϵ_r 、電気機械結合係数 k_r および発生変位量が小さくなり、 1.05 を超えると、焼結密度が低下することにより分極が難しくなってしまうからである。

【0027】

第2のペロブスカイト型酸化物は、少なくともアルカリ土類金属元素を含む第3の元素と、少なくともジルコニウムを含む第4の元素と、酸素とからなる。アルカリ土類金属元素としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群のうちの少なくとも1種が好ましい。このような場合に、より優れた圧電特性を得ることができるからである。この第2のペロブスカイト型酸化物の化学式は、例えば化2で表される。

【0028】

【化2】

(M1)ZrO₃

式中、M1は第3の元素を表す。第3の元素と第4の元素（Zr）と酸素との組成比は化学量論的に求めたものであり、化学量論組成からずれていてもよい。

【0029】

タングステンブロンズ型酸化物は、第5の元素と第6の元素と酸素とからなる。第5の元素は、例えば、少なくともアルカリ土類金属元素を含むことが好ましく、中でも、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群のうちの少なくとも1種を含むことが好ましい。第6の元素は、例えば、少なくともニオブを含み、更にタンタルも含むことが好ましい。このような場合に、鉛を含有せずあるいは鉛の含有量を少なくして、より優れた圧電特性を得ることができるからである。このタングステンブロンズ型酸化物の化学式は、例えば化3で表される。

【0030】

【化3】

M2(Nb_{1-w}Ta_w)₂O₆

式中、M2は第5の元素を表し、 w は $0 \leq w < 1$ の範囲内の値である。第5の元素と第6の元素（Nb_{1-w}Ta_w）と酸素との組成比は化学量論的に求めたものであり、化学量論組成からずれていてもよい。

【0031】

なお、第6の元素は第2の元素と同一でもよく、異なってもよい。第2の元素と第6の元素との合計におけるタンタルの含有量は、 $10 \text{ mol}\%$ 以下であることが好ましい。タンタルの含有量が多くなり過ぎると、キュリー温度が低くなると共に、電気機械結合係数 k_r および発生変位量が小さくなってしまうからである。

【0032】

これら第1のペロブスカイト型酸化物と、第2のペロブスカイト型酸化物と、タングス

テンブルンズ型酸化物との組成比は、モル比で、化4に示した範囲内であることが好ましい。すなわち、組成物における第2のペロブスカイト型酸化物の含有量は、0mol%よりも大きく10mol%未満であることが好ましい。第2のペロブスカイト型酸化物を含むことにより比誘電率 ϵ_r および発生変位量を大きくすることができる一方で、第2のペロブスカイト型酸化物の含有量が多すぎると焼結が難しくなってしまうからである。タングステンブルンズ型酸化物の含有量は、0mol%よりも大きく1mol%以下であることが好ましい。タングステンブルンズ型酸化物を含むことにより焼成を容易とすることができると共に、比誘電率 ϵ_r 、電気機械結合係数 k_r および発生変位量を大きくすることができる一方で、タングステンブルンズ型酸化物の含有量が多すぎると、電気機械結合係数 k_r および発生変位量が小さくなってしまいうからである。

【0033】

【化4】

$(1-m-n)A + mB + nC$

式中、Aは第1のペロブスカイト型酸化物、Bは第2のペロブスカイト型酸化物、Cはタングステンブルンズ型酸化物をそれぞれ表し、 m は $0 < m < 0.1$ 、 n は $0 < n \leq 0.01$ の範囲内の値である。

【0034】

この圧電磁器は、また、主成分である上記組成物に加え、副成分として、長周期型周期表の3族から14族の元素のうちの少なくとも1種を含有することが好ましい。圧電特性をより向上させることができるからである。この副成分は、例えば酸化物として、主成分の組成物の粒界に存在していることもあるが、主成分の組成物の一部に拡散して存在していることもある。

【0035】

中でも、副成分としては、第1副成分としてマンガン含有することが好ましい。焼結性を向上させることにより圧電特性を向上させることができるからである。マンガンの含有量は、酸化物(MnO)に換算して、主成分の0.1質量%以上1質量%以下の範囲内が好ましい。この範囲内において焼結性を向上させることができるからである。

【0036】

副成分としては、またマンガンに加えて、第2副成分として、コバルト、鉄、ニッケル、亜鉛、スカンジウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、アルミニウム、ガリウム、インジウム、ケイ素、ゲルマニウムおよびスズのうち少なくとも1種を含有することが好ましい。これらは焼結性の向上とは別に圧電特性を向上させる働きがあるからである。第2副成分の含有量は、酸化物(Co_3O_4 , Fe_2O_3 , NiO , ZnO , Sc_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , SnO_2)に換算して、それらの合計で、主成分の0.01質量%以上1質量%以下の範囲内が好ましい。この範囲内において特性を向上させることができるからである。

【0037】

なお、この圧電磁器は鉛(Pb)を含んでいてもよいが、その含有量は1質量%以下であることが好ましく、鉛を全く含んでいなければより好ましい。焼成時における鉛の揮発、および圧電部品として市場に流通し廃棄された後における環境中への鉛の放出を最小限に抑制することができ、低公害化、対環境性および生態学的見地から好ましいからである。

【0038】

この圧電磁器は、例えば、圧電素子であるアクチュエータなどの振動素子、発音体あるいはセンサなどの材料として好ましく用いられる。

【0039】

図1は本実施の形態に係る圧電磁器を用いた圧電素子の一構成例を表すものである。この圧電素子は、本実施の形態の圧電磁器よりなる圧電基板1と、この圧電基板1の一对の対向面1a、1bにそれぞれ設けられた一对の電極2、3とを備えている。圧電基板1は

、例えば、厚さ方向、すなわち電極 2, 3 の対向方向に分極されており、電極 2, 3 を介して電圧が印加されることにより、厚み方向に縦振動および径方向に広がり振動するようになっている。

【0040】

電極 2, 3 は、例えば、金 (Au) などの金属によりそれぞれ構成されており、圧電基板 1 の対向面 1 a, 1 b の全面にそれぞれ設けられている。これら電極 2, 3 には、例えば、図示しないワイヤなどを介して図示しない外部電源が電氣的に接続される。

【0041】

このような構成を有する圧電磁器および圧電素子は、例えば、次のようにして製造することができる。

【0042】

図 2 はこの圧電磁器の製造方法を表す流れ図である。まず、主成分を構成する元素の原料として、必要に応じて、例えばナトリウム、カリウム、リチウム、ニオブ、タンタル、アルカリ土類金属元素およびジルコニウムを含む酸化物粉末をそれぞれ用意する。また、副成分を構成する元素の原料として、必要に応じて、例えば長周期型周期表の 3 族から 14 族の元素のうちの少なくとも 1 種を含む酸化物粉末、例えば、マンガン、コバルト、鉄、ニッケル、亜鉛、スカンジウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、アルミニウム、ガリウム、インジウム、ケイ素、ゲルマニウムおよびスズのうちの少なくとも 1 種を含む酸化物粉末を用意する。なお、これら主成分および副成分の原料には、酸化物でなく、炭酸塩あるいはシュウ酸塩のように焼成により酸化物となるものを用いてもよい。次いで、これら原料を十分に乾燥させたのち、最終組成が上述した範囲となるように秤量する (ステップ S101)。

【0043】

続いて、例えば、第 2 のペロブスカイト型酸化物の原料をボールミルなどにより有機溶媒中または水中で十分に混合したのち、乾燥し、1000℃～1200℃で 2 時間～4 時間焼成して第 2 のペロブスカイト型酸化物を作製する (ステップ S102)。

【0044】

第 2 のペロブスカイト型酸化物を作製したのち、この第 2 のペロブスカイト型酸化物と、第 1 のペロブスカイト型酸化物の原料と、タングステンブロンズ型酸化物の原料と、副成分の原料とを、ボールミルなどにより有機溶媒中または水中で十分に混合する。そののち、この混合物を乾燥し、プレス成形して、750℃～1100℃で 1 時間～4 時間仮焼する (ステップ S103)。このように第 2 のペロブスカイト型酸化物を作製してから他の主成分の原料と混合するのは、第 2 のペロブスカイト型酸化物の原料と第 1 のペロブスカイト型酸化物の原料とを混合して焼成すると、第 1 のペロブスカイト型酸化物と反応してしまい、第 2 のペロブスカイト型酸化物が生成されないからである。

【0045】

仮焼したのち、例えば、この仮焼物をボールミルなどにより有機溶媒中または水中で十分に粉碎し、再び乾燥して、バインダーを加えて造粒する。造粒したのち、この造粒粉を一軸プレス成形機あるいは静水圧成形機 (CIP) などを用いプレス成形する (ステップ S104)。

【0046】

成形したのち、例えば、この成形体を加熱して脱バインダを行い、更に 950℃～1350℃で 2 時間～4 時間焼成する (ステップ S105)。焼成ののち、得られた焼結体を必要に応じて加工して圧電基板 1 を形成し、電極 2, 3 を設け、加熱したシリコンオイル中で電界を印加して分極処理を行う (ステップ S106)。これにより、上述した圧電磁器および図 1 に示した圧電素子を得られる。

【0047】

このように本実施の形態によれば、ナトリウム、カリウムおよびニオブを含む第 1 のペロブスカイト型酸化物と、アルカリ土類金属元素およびジルコニウムを含む第 2 のペロブスカイト型酸化物と、タングステンブロンズ型酸化物とを含有し、主成分における第 2 の

ペロブスカイト型酸化物の含有量を 10 mol % 未満とするようにしたので、比誘電率 ϵ_r 、電気機械結合係数 k_r および発生変位量を大きくすることができる。また、容易に焼成することもできる。

【0048】

よって、鉛を含有しない、あるいは鉛の含有量が少ない圧電磁器および圧電素子についても、利用の可能性を高めることができる。すなわち、焼成時における鉛の揮発が少なく、市場に流通し廃棄された後も環境中に鉛が放出される危険性が低く、低公害化、対環境性および生態学的見地から極めて優れた圧電磁器および圧電素子の活用を図ることができる。

【0049】

特に、第 1 の元素におけるカリウムの含有量が 10 mol % 以上 90 mol % 以下となるようにすれば、より優れた圧電特性を得ることができると共に、焼成をより容易とすることができる。

【0050】

また、第 1 の元素として 10 mol % 以下のリチウムを含むようにすれば、または、第 2 の元素に対する第 1 の元素の組成比（第 1 の元素／第 2 の元素）がモル比で 0.95 以上 1.05 以下の範囲内となるようにすれば、比誘電率 ϵ_r 、電気機械結合係数 k_r および発生変位量をより大きくすることができる。

【0051】

更に、組成物におけるタングステンプロンズ型酸化物の含有量が 1 mol % 以下となるようにすれば、電気機械結合係数 k_r および発生変位量をより大きくすることができる。

【0052】

加えて、タングステンプロンズ型酸化物が、アルカリ土類金属元素を含む第 5 の元素と、ニオブおよびタンタルからなる群のうちの少なくともニオブを含む第 6 の元素と、酸素とからなるようにすれば、特に、第 5 の元素が、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群のうちの少なくとも 1 種を含むようにすれば、より優れた圧電特性を得ることができる。

【0053】

更にまた、第 2 の元素と第 6 の元素との合計におけるタンタルの含有量が 10 mol % 以下となるようにすれば、電気機械結合係数 k_r および発生変位量をより大きくすることができる。

【0054】

加えてまた、副成分として長周期型周期表の 3 族から 14 族の元素のうちの少なくとも 1 種を含有するようにすれば、圧電特性をより向上させることができる。特に、第 1 副成分としてマンガンを酸化物に換算して主成分の 0.1 質量% 以上 1 質量% 以下の範囲内で含有するようにすれば、焼結性を向上させることにより圧電特性を向上させることができる。更にマンガンに加えて、第 2 副成分としてコバルト、鉄、ニッケル、亜鉛、スカンジウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、アルミニウム、ガリウム、インジウム、ケイ素、ゲルマニウムおよびスズのうち少なくとも 1 種を、酸化物に換算して第 2 副成分の合計で主成分の 0.01 質量% 以上 1 質量% 以下の範囲内で含有するようにすれば、圧電特性をより向上させることができる。

【0055】

更にまた、第 2 のペロブスカイト型酸化物と、第 1 のペロブスカイト型酸化物を構成する元素の原料と、タングステンプロンズ型酸化物を構成する元素の原料とを混合し仮焼・焼成するようにすれば、本実施の形態に係る圧電磁器を容易に得ることができ、本実施の形態に係る圧電磁器を実現することができる。

【実施例】

【0056】

更に、本発明の具体的な実施例について説明する。

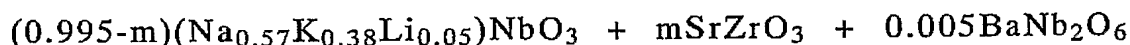
【0057】

(実施例 1-1, 1-2)

化 5 に示した第 1 のペロブスカイト型酸化物と第 2 のペロブスカイト型酸化物とタンゲステンブロンズ型酸化物とを含む組成物を主成分として含有する圧電磁器を用い、図 1 に示したような圧電素子を図 2 に示した工程で作製した。本実施例では図 1 および図 2 を参照し、図 1 に示した符号を用いて説明する。

【0058】

【化 5】



【0059】

まず、主成分の原料として、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) 粉末、炭酸カリウム (K_2CO_3) 粉末、炭酸リチウム (Li_2CO_3) 粉末、酸化ニオブ (Nb_2O_5) 粉末、炭酸ストロンチウム (SrCO_3) 粉末、酸化ジルコニウム (ZrO_2) 粉末および炭酸バリウム (BaCO_3) 粉末をそれぞれ用意した。また、副成分の原料として、炭酸マンガン (MnCO_3) 粉末を用意した。次いで、これら主成分および副成分の原料を十分に乾燥させたのち、主成分が化 5 および表 1 に示した組成となり、副成分であるマンガンの含有量が酸化物 (MnO) に換算して主成分に対して 0.31 質量%となるように秤量した (図 2 ; ステップ S101 参照)。なお、副成分の含有量は、主成分の原料のうち炭酸塩を CO_2 が解離した酸化物に換算し、その換算した主成分の原料の合計質量に対して副成分の原料である炭酸マンガン粉末の混合量が 0.5 質量%となるようにしたものである。

【0060】

【表 1】

	主成分 の組成 m(mol)	副成分 Mn の 含有量※ (質量%)	比誘電率 ϵ_r	電気機械結 合係数 kr(%)	発生 変位量 (%)
実施例 1-1	0.005	0.31	737	38.2	0.086
実施例 1-2	0.01	0.31	889	40.4	0.100
比較例 1-1	0	0.31	535	43.1	0.083
比較例 1-2	0.1	0.31	—	—	—

※酸化物 (MnO) に換算した主成分に対する値である。

【0061】

続いて、炭酸ストロンチウム粉末と酸化ジルコニウム粉末とをボールミルにより水中で混合し、乾燥したのち、1100℃で2時間焼成して第2のペロブスカイト型酸化物であるジルコニウム酸ストロンチウムを作製した (図 2 ; ステップ S102 参照)。

【0062】

ジルコニウム酸ストロンチウムを作製したのち、このジルコニウム酸ストロンチウムと、他の主成分の原料と、副成分の原料とをボールミルにより水中で混合して乾燥し、プレス成形して、850℃～1000℃で2時間仮焼した (図 2 ; ステップ S103 参照)。仮焼したのち、ボールミルを用いて水中で粉碎し、再び乾燥して、ポリビニルアルコールを加えて造粒した。造粒したのち、この造粒粉を一軸プレス成形機により約 40 MPa の

圧力で直径17mmの円板状ペレットに成形した。(図2;ステップS104参照)。

【0063】

成形したのち、この成形体を650℃で4時間加熱して脱バイндаを行い、更に950℃~1350℃で4時間焼成した(図2;ステップS105参照)。そののち、この焼成体を厚さ0.6mmの円板状に加工して圧電基板1を作製し、両面に銀ペーストを印刷して650℃で焼き付け、電極2,3を形成した。電極2,3を形成したのち、30℃~250℃のシリコンオイル中で3kV/mm~10kV/mmの電界を1分~30分間印加して分極処理を行った(図2;ステップS106参照)。これにより、実施例1,2の圧電素子を得た。

【0064】

得られた実施例1-1,1-2の圧電素子について、24時間放置したのち、圧電特性として、比誘電率 ϵ_r 、電気機械結合係数 k_r 、および3kV/mmの電界を印加した際の発生変位量を測定した。比誘電率 ϵ_r および電気機械結合係数 k_r の測定にはインピーダンスアナライザー(ヒューレット・パッカード社製HP4194A)を用い、比誘電率 ϵ_r を測定する際の周波数は1kHzとした。発生変位量の測定には、図3に示したような渦電流による変位測定装置を用いた。この変位測定装置は、一對の電極11,12の間に試料13を挟み、直流電流を印加した場合の試料13の変位を変位センサ14により検出し、変位検出器15によりその発生変位量を求めるものである。それらの結果を表1に示す。なお、表1に示した発生変位量は、測定値を試料の厚さで割り100を掛けた値(測定値/試料の厚さ×100)である。

【0065】

本実施例に対する比較例1-1として、第2のペロブスカイト型酸化物であるジルコン酸ストロンチウムを含まないようにしたことを除き、すなわち化5におけるmの値を0にしたことを除き、他は実施例1-1,1-2と同様にして圧電素子を作製した。また、本実施例に対する比較例1-2として、主成分におけるジルコン酸ストロンチウムの含有量を10mol%、すなわち化5におけるmの値を0.1としたことを除き、他は実施例1-1,1-2と同様にして圧電素子を作製した。なお、副成分の含有量は実施例1-1,1-2と同様である。

【0066】

比較例1-1,1-2についても、実施例1-1,1-2と同様にして、比誘電率 ϵ_r 、電気機械結合係数 k_r および3kV/mmの電界を印加した際の発生変位量を測定した。それらの結果についても表1に合わせて示す。

【0067】

表1に示したように、実施例1-1,1-2によれば、ジルコン酸ストロンチウムを含まない比較例1-1よりも比誘電率 ϵ_r および発生変位量について大きな値が得られた。また、化5におけるmが大きくなるに従い、つまりジルコン酸ストロンチウムの含有量が多くなるに従い、比誘電率 ϵ_r および発生変位量は大きくなる傾向が見られた。更に、ジルコン酸ストロンチウムの含有量が10mol%の比較例1-2では、焼結できず、特性を測定することができなかった。

【0068】

すなわち、第1のペロブスカイト酸化物およびタングステンブロンズ型酸化物に加えて、第2のペロブスカイト型酸化物を主成分において10mol%未満の範囲内で含むようにすれば、発生変位量をより大きくできることが分かった。

【0069】

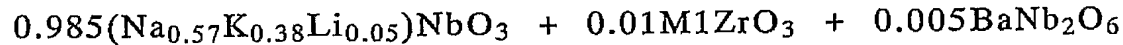
(実施例1-3~1-5)

化6に示した組成物を主成分として含むようにしたことを除き、他は実施例1-2と同様にして圧電素子を作製した。その際、実施例1-3~1-5で、第3の元素(化6におけるM1)を、表2に示したように変化させた。マグネシウム、カルシウムおよびバリウムの原料には、塩基性炭酸マグネシウム($4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)粉末、炭酸カルシウム(CaCO_3)粉末および、炭酸バリウム粉末を用いた。なお、副成

分の含有量は実施例 1—2 と同様である。

【0070】

【化6】



【0071】

【表2】

	主成分 の組成 M1	副成分 Mn の 含有量※ (質量%)	比誘電率 ϵ_r	電気機械結 合係数 $k_r(\%)$	発生 変位量 (%)
実施例 1-2	Sr	0.31	889	40.4	0.100
実施例 1-3	Mg	0.31	791	37.2	0.087
実施例 1-4	Ca	0.31	852	38.0	0.092
実施例 1-5	Ba	0.31	820	37.9	0.090
比較例 1-1	—	0.31	535	43.1	0.083

※酸化物 (MnO) に換算した主成分に対する値である。

【0072】

実施例 1—3 ～ 1—5 についても、実施例 1—2 と同様にして、比誘電率 ϵ_r 、電気機械結合係数 k_r および 3 kV/mm の電界を印加した際の発生変位量を測定した。それらの結果を実施例 1—2 および比較例 1—1 の結果と共に表 2 に示す。

【0073】

表 2 に示したように、実施例 1—3 ～ 1—5 によれば、実施例 1—2 と同様に、比較例 1—1 よりも比誘電率 ϵ_r および発生変位量について大きな値が得られた。すなわち、第 3 の元素を変化させても、圧電特性を向上させることができ、発生変位量を大きくできることが分かった。

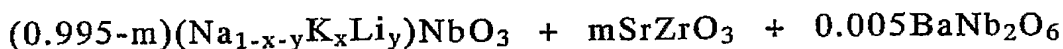
【0074】

(実施例 2—1 ～ 2—7)

化 7 に示した組成物を主成分として含むようにしたことを除き、他は実施例 1—1, 1—2 と同様にして圧電素子を作製した。その際、実施例 2—1 ～ 2—7 で、第 1 の元素の組成 (化 7 における x および y の値) と、第 2 のペロブスカイト型酸化物であるジルコン酸ストロンチウムの含有量 (化 7 における m の値) とを、表 3 に示したように変化した。なお、副成分の含有量は実施例 1—1, 1—2 と同様である。

【0075】

【化7】



【0076】

【表 3】

	主成分の組成			副成分 Mn の 含有量※ (質量%)	比誘電率 ϵ_r	電気機械 結合係数 k_r (%)	発生 変位量 (%)
	x (mol)	y (mol)	m (mol)				
実施例 2-1	0.19	0.05	0.08	0.31	583	26.7	0.054
実施例 2-2	0.285	0.05	0.01	0.31	536	34.1	0.066
実施例 2-3	0.285	0.05	0.02	0.31	766	34.5	0.079
実施例 2-4	0.36	0.1	0.01	0.31	1211	33.3	0.096
実施例 2-5	0.75	0.05	0.03	0.31	620	30.4	0.063
実施例 2-6	0.6	0	0.01	0.31	429	40.6	0.070
実施例 2-7	0.8	0	0.08	0.31	507	25.5	0.048
比較例 2-1	0.19	0.05	0	0.31	348	30.5	0.048
比較例 2-2	0.285	0.05	0	0.31	344	34.8	0.052
比較例 2-3	0.36	0.1	0	0.31	763	34.3	0.080
比較例 2-4	0.75	0.05	0	0.31	374	32.2	0.053
比較例 2-5	0.6	0	0	0.31	270	42.8	0.058
比較例 2-6	0.8	0	0	0.31	239	29.2	0.040

※酸化物 (MnO) に換算した主成分に対する値である。

【0077】

本実施例に対する比較例 2-1～2-6 として、第 2 のペロブスカイト型酸化物であるジルコン酸ストロンチウムを含まないようにしたことを除き、他は実施例 2-1～2-7 と同様にして圧電素子を作製した。このうち比較例 2-1 は実施例 2-1 に対応し、比較例 2-2 は実施例 2-2，2-3 に対応し、比較例 2-3 は実施例 2-4 に対応し、比較例 2-4 は実施例 2-5 に対応し、比較例 2-5 は実施例 2-6 に対応し、比較例 2-6 は実施例 2-7 に対応している。

【0078】

実施例 2-1～2-7 および比較例 2-1～2-6 についても、実施例 1-1，1-2 と同様にして、比誘電率 ϵ_r 、電気機械結合係数 k_r および 3 kV/mm の電界を印加した際の発生変位量を測定した。それらの結果を表 3 に示す。

【0079】

表 3 に示したように、実施例 2-1～2-7 によれば、実施例 1-1，1-2 と同様に

、比較例よりも比誘電率 ϵ_r および発生変位量について大きな値が得られた。また、化7における x の値が大きくなるに従い、つまりカリウムの含有量が多くなるに従い、比誘電率 ϵ_r 、電気機械結合係数 k_r および発生変位量は大きくなり、極大値を示したのち、小さくなる傾向が見られた。すなわち、第1の元素におけるカリウムの含有量を10mol%以上90mol%以下とすれば、圧電特性を向上させることができ、発生変位量を大きくできることが分かった。

【0080】

更に、第1の元素としてリチウムを含む方が、比誘電率 ϵ_r 、電気機械結合係数 k_r および発生変位量はより大きくなる傾向が見られた。すなわち、第1の元素において10mol%以下のリチウムを含むようにすれば、圧電特性を向上させることができ、発生変位量を大きくできることが分かった。

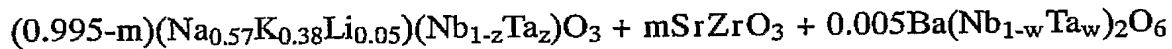
【0081】

(実施例3-1, 3-2)

化8に示した組成物を主成分として含むようにしたことを除き、他は実施例1-1, 1-2と同様にして圧電素子を作製した。その際、実施例3-1, 3-2で、タンタルの含有量(化8における z および w の値)と、第2のペロブスカイト型酸化物であるジルコン酸ストロンチウムの含有量(化8における m の値)とを表4に示したように変化させた。なお、副成分の含有量は実施例1-1, 1-2と同様であり、タンタルの原料には酸化タンタル(Ta_2O_5)粉末を用いた。

【0082】

【化8】



【0083】

【表4】

	主成分の組成		副成分 Mnの 含有量※ (質量%)	比誘電率 ϵ_r	電気機械 結合係数 k_r (%)	発生 変位量 (%)
	z, w (mol)	m (mol)				
実施例 1-1	0	0.005	0.31	737	38.2	0.086
実施例 1-2	0	0.01	0.31	889	40.4	0.100
実施例 3-1	0.05	0.005	0.31	912	41.4	0.104
実施例 3-2	0.05	0.01	0.31	1108	43.6	0.120
比較例 1-1	0	0	0.31	535	43.1	0.083
比較例 3-1	0.05	0	0.31	883	42.0	0.101

※酸化物(MnO)に換算した主成分に対する値である。

【0084】

本実施例に対する比較例 3-1 として、第 2 のペロブスカイト型酸化物であるジルコン酸ストロンチウムを含まないようにしたことを除き、他は実施例 3-1, 3-2 と同様にして圧電素子を作製した。実施例 3-1, 3-2 および比較例 3-1 についても、実施例 1-1, 1-2 と同様にして、比誘電率 ϵ_r 、電気機械結合係数 k_r および 3 kV/mm の電界を印加した際の発生変位量を測定した。それらの結果を実施例 1-1, 1-2 および比較例 1-1 の結果と共に表 4 に示す。

【0085】

表 4 に示したように、実施例 3-1, 3-2 によれば、実施例 1-1, 1-2 と同様に、比較例 3-1 よりも比誘電率 ϵ_r および発生変位量について大きな値が得られた。また、第 2 の元素および第 6 の元素にタンタルを含む実施例 3-1, 3-2 の方が、タンタルを含まない実施例 1-1, 1-2 に比べて、大きな発生変位量が得られた。

【0086】

すなわち、第 2 の元素または第 6 の元素にタンタルを含むようにすれば、発生変位量をより大きくできることが分かった。

【0087】

なお、本実施例では、第 2 の元素および第 6 の元素におけるタンタルの含有量、すなわち化 8 における z および w の値が同一である場合について示したが、 z と w の値が異なる場合についても、同様の結果を得ることができる。

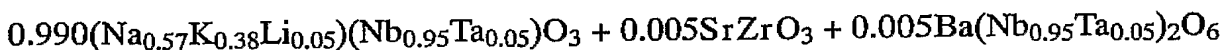
【0088】

(実施例 4-1 ~ 4-3, 5-1 ~ 5-13)

化 9 に示した組成物を主成分としてさらに表 5 または表 6 に示す副成分を添加したことを除き、他は実施例 3-1 と同様にして圧電素子を作製した。なお、第 2 副成分の原料には、酸化コバルト (Co_3O_4) 粉末、酸化鉄 (Fe_2O_3) 粉末、酸化ニッケル (NiO) 粉末、酸化亜鉛 (ZnO) 粉末、酸化スカンジウム (Sc_2O_3) 粉末、酸化チタン (TiO_2) 粉末、酸化ジルコニウム (ZrO_2) 粉末、酸化ハフニウム (HfO_2) 粉末、酸化アルミニウム (Al_2O_3) 粉末、酸化ガリウム (Ga_2O_3) 粉末、酸化インジウム (In_2O_3) 粉末、酸化ケイ素 (SiO_2) 粉末、酸化ゲルマニウム (GeO_2) 粉末あるいは酸化スズ (SnO_2) 粉末を用いた。表 5, 6 に示した副成分の含有量は、酸化物 (MnO , Co_3O_4 , Fe_2O_3 , NiO , ZnO , Sc_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , SnO_2) に換算した主成分に対する値である。

【0089】

【化 9】



【0090】

【表 5】

	第 1 副成分 Mn の 含有量※ (質量%)	第 2 副成分		比誘電率 ϵ_r	電気機械 結合係数 k_r (%)	発生 変位量 (%)
		元素	含有量※ (質量%)			
実施例 3-1	0.31	—	0	912	41.4	0.104
実施例 4-1	0.31	Co	0.01	922	43.2	0.109
実施例 4-2	0.31	Co	0.2	944	47.2	0.120
実施例 4-3	0.31	Co	1	905	44.1	0.110

※酸化物に換算した主成分に対する値である。

【0091】

【表 6】

	第 1 副成分 Mn の 含有量※ (質量%)	第 2 副成分		比誘電率 ϵ_r	電気機械 結合係数 k_r (%)	発生 変位量 (%)
		元素	含有量※ (質量%)			
実施例 3-1	0.31	—	0	912	41.4	0.104
実施例 4-2	0.31	Co	0.2	944	47.2	0.120
実施例 5-1	0.31	Fe	0.2	943	44.5	0.113
実施例 5-2	0.31	Ni	0.2	929	44.8	0.113
実施例 5-3	0.31	Zn	0.2	948	46.1	0.118
実施例 5-4	0.31	Sc	0.2	979	45.1	0.117
実施例 5-5	0.31	Ti	0.2	1117	42.3	0.117
実施例 5-6	0.31	Zr	0.2	1200	40.8	0.117
実施例 5-7	0.31	Hf	0.2	1060	43.2	0.117
実施例 5-8	0.31	Al	0.2	1038	41.2	0.110
実施例 5-9	0.31	Ga	0.2	1116	41.5	0.115
実施例 5-10	0.31	In	0.2	1055	41.1	0.111
実施例 5-11	0.31	Si	0.2	1028	40.3	0.107
実施例 5-12	0.31	Ge	0.2	1100	43.4	0.119
実施例 5-13	0.31	Sn	0.2	1050	42.0	0.113

※酸化物に換算した主成分に対する値である。

【0092】

実施例 4-1～4-3, 5-1～5-13 についても、実施例 1-1, 1-2 と同様に、比誘電率 ϵ_r 、電気機械結合係数 k_r 、3 kV/mm の電界を印加した際の発生変位量を測定した。それらの結果を実施例 3-1 の結果と共に表 5, 6 に示す。

【0093】

表 5 に示したように、第 2 副成分としてコバルトを添加した実施例 4-1～4-3 によれば、第 2 副成分を含まない実施例 3-1 よりも大きな発生変位量が得られた。また、実施例 4-1～4-3 を比較すれば分かるように、第 2 副成分であるコバルトの含有量を増加させると、発生変位量は大きくなり、極大値を示した後小さくなる傾向がみられた。

【0094】

更に、表6に示したように、第2副成分として鉄、ニッケル、亜鉛、スカンジウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、アルミニウム、ガリウム、インジウム、ケイ素、ゲルマニウムあるいはスズを含有する場合についても、コバルトと同様に、発生変位量の向上がみられた。

【0095】

すなわち、第2副成分として、コバルト、鉄、ニッケル、亜鉛、スカンジウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、アルミニウム、ガリウム、インジウム、ケイ素、ゲルマニウムおよびスズからなる群のうちの少なくとも1種を含有するようにすれば、圧電特性をより向上させることができることが分かった。また、第2副成分の含有量は、酸化物に換算して、合計で、主成分に対して0.01質量%以上1質量%以下の範囲内が好ましいことが分かった。

【0096】

なお、上記実施例では、第1のペロブスカイト型酸化物、第2のペロブスカイト型酸化物およびタングステンブロンズ型酸化物を含む組成物の組成についていくつかの例を挙げて具体的に説明したが、上記実施の形態において説明した組成の範囲内であれば、他の組成であっても同様の結果を得ることができる。

【0097】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は、上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形することができる。例えば、上記実施の形態および実施例では、第1のペロブスカイト型酸化物と、第2のペロブスカイト型酸化物と、タングステンブロンズ型酸化物との組成物を含有する場合について説明したが、この組成物に第1のペロブスカイト型酸化物、第2のペロブスカイト型酸化物およびタングステンブロンズ型酸化物以外の他の成分を更に含んでいてもよい。

【0098】

また、上記実施の形態および実施例では、主成分の組成物が第1の元素としてナトリウム、カリウムおよびリチウムからなる群のうちの少なくともナトリウムとカリウムとを含み、第2の元素としてニオブおよびタンタルからなる群のうちの少なくともニオブを含み、第3の元素としてアルカリ土類金属元素のうちの少なくとも1種を含み、第4の元素として少なくともチタンを含み、第5の元素としてアルカリ土類金属元素のうちの少なくとも1種を含み、第6の元素としてニオブおよびタンタルからなる群のうちの少なくともニオブを含む場合について説明したが、これら第1の元素、第2の元素、第3の元素、第4の元素、第5の元素および第6の元素は、これら以外の他の元素を更に含んでいてもよい。

【0099】

更に、上記実施の形態および実施例では、主成分の組成物に加えて副成分を含む場合について説明したが、本発明は、主成分の組成物を含んでいれば副成分を含まない場合についても広く適用することができる。また、他の副成分を含む場合についても同様に適用することができる。

【0100】

加えて、上記実施の形態では、単層構造の圧電素子を例に挙げて説明したが、積層構造など他の構造を有する圧電素子についても、本発明を同様に適用することができる。また、圧電素子としてアクチュエータなどの振動素子、発音体およびセンサを例に挙げたが、他の圧電素子についても本発明を適用することができる。

【産業上の利用可能性】

【0101】

アクチュエータなどの振動素子、発音体およびセンサなどの圧電素子に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0102】

【図1】本発明の一実施の形態に係る圧電磁器を用いた圧電素子を表す構成図である

。

【図 2】本発明の一実施の形態に係る圧電磁器および圧電素子の製造方法を表す流れ図である。

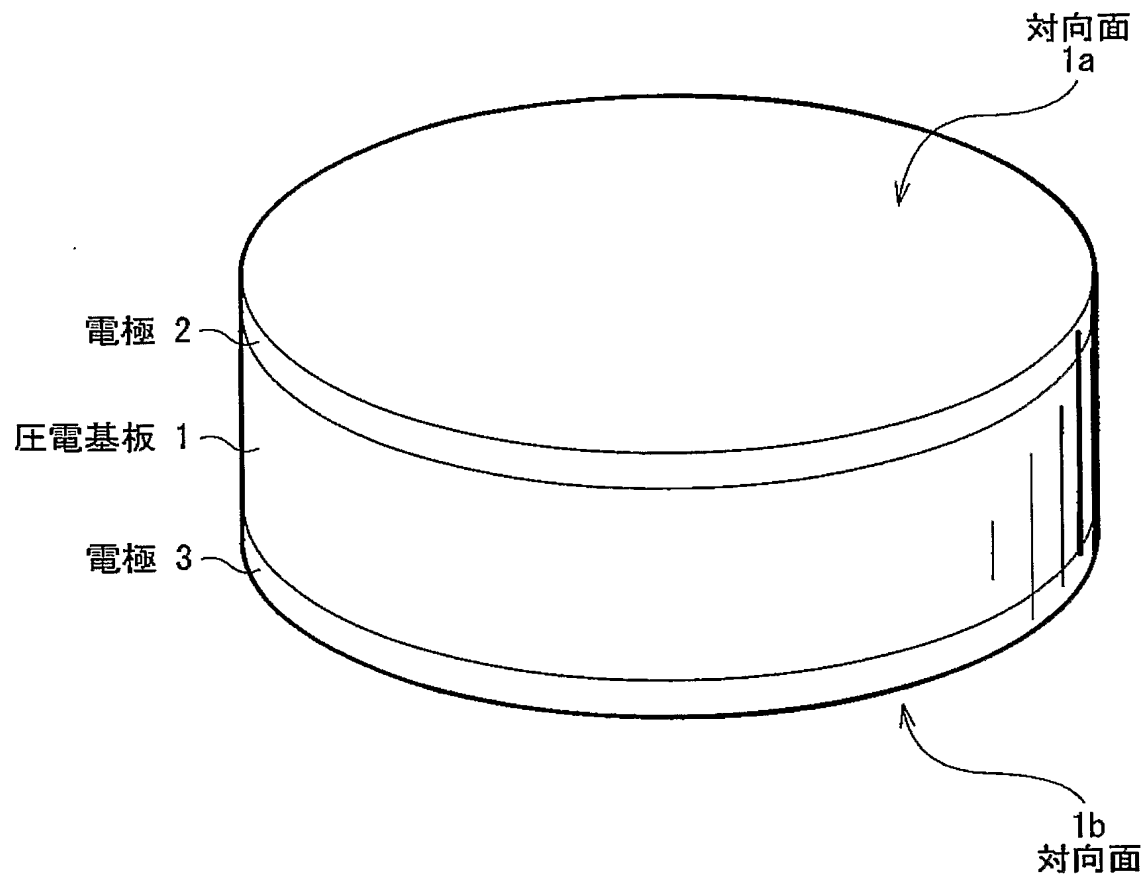
【図 3】本発明の実施例において発生変位量の測定に用いた変位測定装置を表す構成図である。

【符号の説明】

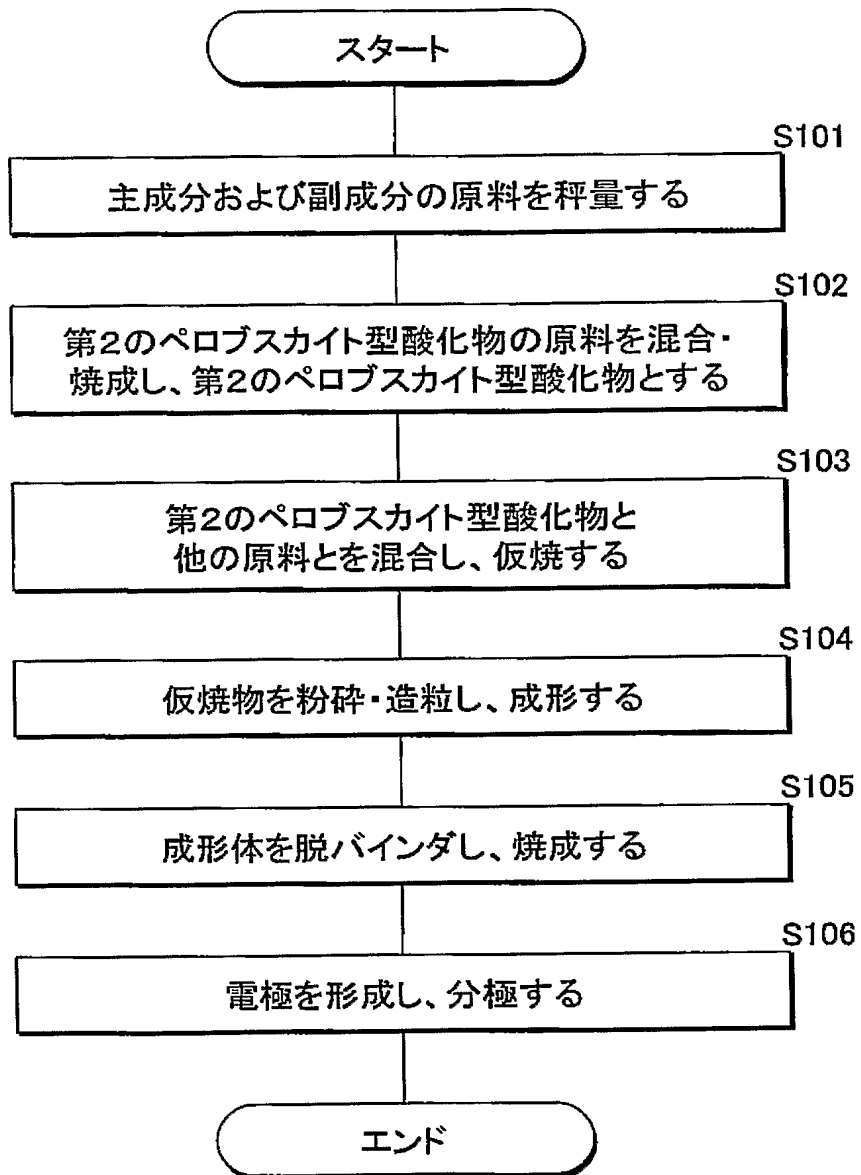
【 0 1 0 3 】

1…圧電基板、1 a, 1 b…対向面、2, 3…電極、1 1, 1 2…電極、1 3…試料、
1 4…変位センサ、1 5…変位検出器。

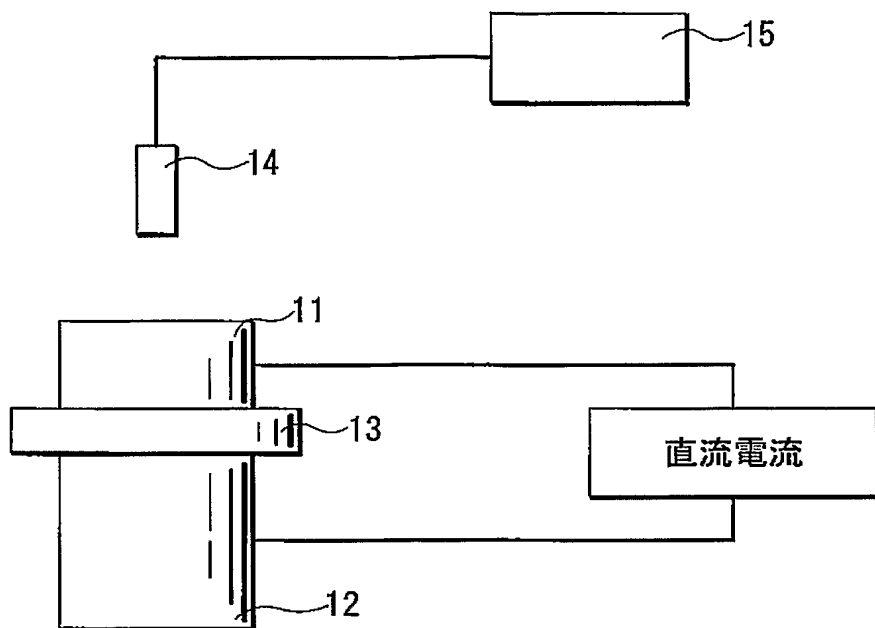
【書類名】 図面
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 使用温度範囲が広く、大きな変位量を得ることができ、焼成が容易で、かつ、低公害化、対環境性および生態学的見地からも優れた圧電磁器およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 圧電基板 1 は、 $(1-m-n) \{ (Na_{1-x-y} K_x Li_y) (Nb_{1-z} Ta_z) O_3 \} + m \{ (M1) ZrO_3 \} + n \{ M2 (Nb_{1-w} Ta_w)_2 O_6 \}$ を主成分として含有する。M1、M2 はアルカリ土類金属元素であり、 $0.1 \leq x \leq 0.9$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ 、 $0 < m < 0.1$ 、 $0 < n \leq 0.01$ の範囲内が好ましい。これによりキュリー温度を高くすることができると共に、発生変位量を大きくすることができ、焼成も容易とすることができる。焼成の際には、 $(M1) ZrO_3$ を作製したのち、他の原料と混合する。

【選択図】

図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 4 2 4 8 6 6
受付番号	5 0 3 0 2 1 0 7 5 0 9
書類名	特許願
担当官	鈴木 夏生 6 8 9 0
作成日	平成 1 6 年 1 月 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】

【識別番号】	000003067
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号
【氏名又は名称】	T D K 株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】	100109656
【住所又は居所】	東京都新宿区新宿 1 丁目 9 番 5 号 大台ビル 2 階 翼国際特許事務所
【氏名又は名称】	三反崎 泰司

【代理人】

【識別番号】	100098785
【住所又は居所】	東京都新宿区新宿 1 丁目 9 番 5 号 大台ビル 2 階 翼国際特許事務所
【氏名又は名称】	藤島 洋一郎

特願 2 0 0 3 - 4 2 4 8 6 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 0 6 7]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 6 月 2 7 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号

氏 名

T D K 株式会社